



①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 197 35 477 A 1**

⑤1 Int. Cl.⁶:
C 08 L 27/06
C 08 L 33/02
C 08 L 33/04
C 08 J 5/18
// (C08L 27/06,33:02)
C08L 33:04

⑦1 Aktenzeichen: 197 35 477.7
②2 Anmeldetag: 16. 8. 97
④3 Offenlegungstag: 18. 2. 99

DE 197 35 477 A 1

⑦1 Anmelder:
BASF AG, 67063 Ludwigshafen, DE

⑦2 Erfinder:
Görtz, Hans-Helmut, Dr., 67251 Freinsheim, DE;
Wanzek, Reiner, 67067 Ludwigshafen, DE; Hahn,
Susanne, Dr., 68165 Mannheim, DE; Meister,
Martin, Dr., 67434 Neustadt, DE; Rauschenberger,
Volker, Dr., 67069 Ludwigshafen, DE



Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

- ⑤4 Polyvinylchlorid-Formmassen
⑤7 Die Erfindung betrifft eine PVC-Formmasse, die als Kalandrierhilfsmittel 0,1 bis 2 Gew.-% eines in wäßriger Emulsion polymerisierten Homo- oder Copolymeren aus einem oder mehreren C₁-C₄-Acrylesters und 0 bis 25 Gew.-% eines C₁-C₄-Hydroxyalkyl(meth-)acrylats mit einem K-Wert zwischen 12 und 25 enthält.

DE 197 35 477 A 1

Beschreibung

Die Erfindung betrifft eine Polyvinylchlorid(PVC)-Formmasse, die geringe Mengen eines niedermolekularen Polyacrylats enthält und zu hochtransparenten Kalandervorläufen verarbeitet werden kann.

- 5 Folien aus Hart-PVC werden nach dem Kalanderverfahren hergestellt. Dabei wird PVC-Pulver zunächst in einem Extruder plastifiziert und die heiße Masse dann über mehrere beheizte Walzen zu einer Folie verarbeitet. Die Dicke der Folien kann je nach Anwendungszweck in weiten Grenzen zwischen 0,05 und 2 mm liegen. Um transparente, fließlinienarme Folien mit geringer Klebeneigung auf den Walzen zu erzeugen, wird dem PVC ein Kalandrierhilfsmittel, meist auf Polyacrylat-Basis, zugesetzt. Dieses wird entweder mit PVC-Pulver vermischt oder es wird bei der Herstellung des PVC

- 10 durch Suspensionspolymerisation von Vinylchlorid der wäßrigen Suspension zugesetzt.
Nach DE-B 25 31 197 wird die Suspensionspolymerisation von Vinylchlorid in Gegenwart von 0,1 bis 20 Gew.-% eines Mischpolymerisats aus einem (Meth-)Acrylsäureester und einem olefinisch ungesättigten Alkohol durchgeführt. Das Mischpolymerisat wird vorzugsweise durch Lösungs- oder Substanzpolymerisation hergestellt. In der Praxis muß das bevorzugte Mischpolymerisat aus Butylacrylat und Butenol der besseren Handhabung wegen als methanolische Lösung

- 15 eingesetzt werden. Dies hat zur Folge, daß das als Lösungsmittel verwendete Methanol aus dem Suspensionsmedium wieder abgetrennt werden muß. Nach DE-B 25 31 198 wird PVC-Pulver mit einer methanolischen Lösung des Butylacrylat/Butenol-Mischpolymerisats auf einer Walze vermischt, wobei Methanol in die Atmosphäre verdampft.
In der DE-A 27 17 046 ist ein Verfahren zur Herstellung von PVC beschrieben, das bei der Verarbeitung auf Kalandervorläufen nicht zum Ankleben neigt. Die Suspensionspolymerisation von Vinylchlorid wird in Gegenwart einer wäßrigen

- 20 Emulsion eines Polyacrylats mit einem Viskositätsindex von 20 bis 60 l/kg, in Mengen von mindestens 1 Gew.-% (als Feststoff) durchgeführt. Die Herstellung des Polyacrylats erfolgt durch Polymerisation eines Acrylesters, vorzugsweise von Butylacrylat, in Gegenwart von verhältnismäßig geringen Mengen eines Kettenüberträgers. In den Beispielen werden 0,2 bis 0,5 Gew.-% 1-Dodecanthiol eingesetzt. Bei dem Verfahren nach DE-A 27 17 046 kann zwar auf die Mitverwendung von Methanol verzichtet werden, es hat sich aber gezeigt, daß PVC-Kalandervorläufe, die nach diesem Verfahren

- 25 erhalten werden, leicht getrübt, das heißt, nicht ausreichend transportiert sind.
Der Erfindung lag nun die Aufgabe zugrunde, eine PVC-Formmasse bereitzustellen, die sich zu hochtransparenten, möglichst fließlinienfreien Kalandervorläufen verarbeiten läßt, und die bei der Verarbeitung eine geringe Klebeneigung an den Walzen zeigt.

- Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß man als Kalandrierhilfsmittel ein extrem niedermolekulares

- 30 Polyacrylat einsetzt.
Gegenstand der Erfindung ist demzufolge eine PVC-Formmasse, die 0,1 bis 2 Gew.-% eines in wäßriger Emulsion polymerisierten Homo- oder Copolymeren aus einem oder mehreren C₁-C₄-Acrylesteren und 0 bis 25 Gew.-% eines C₁-C₄-Hydroalkyl(meth-)acrylats mit einem K-Wert von 12 bis 25 (nach DIN 51 562) enthält.

- Die Herstellung der erfindungsgemäß eingesetzten Polyacrylate erfolgt durch Polymerisation der Monomeren in wäßriger Emulsion unter üblichen Bedingungen, d. h. in Gegenwart von Emulgatoren und wasserlöslichen Radikalbildnern. Geeignete Emulgatoren sind z. B. Alkalisalze von C₁₀-C₁₈-Fettsäuren, C₂₀-C₁₈-Alkylsulfonsäureschwefelsäurehalbestern mit C₁₉-C₁₈-Fettalkoholen, Sulfonbernsteinsäureester, dodecylierter Diphenylethersulfonsäure.

- Geeignete Radikalbildner sind z. B. Natrium-, Kalium- und Ammoniumperoxodisulfat sowie übliche Redoxinitiatorsysteme, z. B. bestehend aus tert.-Butylhydroperoxid und Ascorbinsäure oder dem Natriumsalz der Hydroxymethansulfonsäure, sowie aus Natriumpersulfat und Natriumdithionit oder Natriumsulfit. Die Emulsionspolymerisation wird unter

- 40 üblichen Bedingungen bei 50°C bis 100°C und einer Monomerkonzentration von 30 bis 70 Gew.-% durchgeführt. Bevorzugter Acrylester ist Butylacrylat, bevorzugte Comonomere sind Methyl- und Ethylacrylat, sowie 2-Hydroxyethylacrylat, 2-Hydroxypropylacrylat und 2-Hydroxyethylmethacrylat.
Wesentlich ist, daß die Emulsionspolymerisation in Gegenwart eines Kettenüberträgers durchgeführt wird. Geeignete

- 45 Kettenüberträger sind Mercaptoverbindungen, insbesondere Alkanthiole, wie tert.-Dodecylmercaptan (= 1-Dodecanthiol).

- Sie werden in Mengen von vorzugsweise 1 bis 5 Gew.-%, bezogen auf die Monomeren, eingesetzt. Dies führt zu sehr niedermolekularen Polyacrylaten mit K-Werten (gemessen in einer Konzentration von 0,5 Gew.-% in Cyclohexanon mit einem Mikro-Ubbelohde-Viskosimeter nach DIN 51 562) zwischen 12 und 25, vorzugsweise zwischen 15 und 22.

- 50 Erfindungsgemäß enthalten die PVC-Formmassen 0,1 bis 2, vorzugsweise 0,2 bis weniger als 1,0 und insbesondere 0,25 bis 0,9 Gew.-% des Polyacrylats.

- Bei einer bevorzugten Ausführungsform zur Herstellung der Formmassen wird Vinylchlorid in wäßriger Suspension in Gegenwart der 30 bis 70 gew.-%igen wäßrigen Emulsion des Polyacrylats polymerisiert. Dabei werden die bei der Suspensionspolymerisation üblichen Bedingungen angewandt.

- 55 Als Monomeres kann entweder nur Vinylchlorid eingesetzt werden oder Mischungen von Vinylchlorid und anderen Monomeren (Comonomere) mit mindestens 60 Gew.-% Vinylchlorid, bezogen auf die Gesamtmasse der Monomeren. Als Comonomere des Vinylchlorids kommen insbesondere Vinylester, z. B. Vinylacetat, Vinylpropionat u. a., Vinylether wie Vinylmethylether, Vinylethylether, Vinylisobutylether u. a., Vinylidenchlorid, C₁-C₁₈-Alkylester der Acrylsäure wie Butylacrylat und 2-Ethylhexylacrylat, Dialkylmaleate wie Dibutylmaleat, Olefine wie Ethen, Propen, Isobuten und länger-kettige C₆-C₁₅-Olefine, Diene wie Butadien sowie vinylaromatische Verbindungen wie Styrol in Betracht.

- 60 Bei der Suspensionspolymerisation werden die üblichen Schutzkolloide eingesetzt, wie teilverseifte Polyvinylalkohole oder Celluloseether, z. B. Methyl-, Methylhydroxyethyl- und Methylhydroxypropylcellulose. Polyvinylalkohole und Celluloseether können auch in Kombination eingesetzt werden.

- Als monomerlösliche Initiatoren kommen bei der Suspensionspolymerisation übliche Peroxide, Perester, Percarbonate und Azoverbindungen in Betracht, beispielsweise Dilauroylperoxid, Dibenzoylperoxid, tert.-Butylperneodecanoat, tert.-Butylperpivalat, tert.-Butyl-2-ethylhexanoat, Trimethylpentylperneodecanoat, Diisopropylperoxidicarbonat, Di-n-butylperoxidicarbonat, Di-2-ethylhexylperoxidicarbonat, Dicyclohexylperoxidicarbonat, allein oder in Mischungen miteinander.

Vor, während oder nach der Suspensionspolymerisation kann der pH-Wert durch Zugabe von Puffersalzen wie Natriumphosphat, Natriumpolyphosphat oder Natriumhydrogencarbonat eingestellt werden.

Die Polymerisationstemperatur richtet sich nach dem gewünschten Molekulargewicht bzw. K-Wert des Produktes und liegt zwischen 20 und 100°C, vorzugsweise zwischen 35 und 80°C, für die meisten Produkte zwischen 45 und 70°C. Die Polymerisation wird im allgemeinen bei einem Umsatz von 60 bis 95%, bevorzugt 70 bis 90%, durch Zusatz üblicher Stopper abgebrochen. Für die Anwendung als Kalandervollstoffe sollte das PVC K-Werte (nach DIN 53 726) von 55 bis 70, insbesondere von 57 bis 65 aufweisen.

Die Polymerisation wird bei Drücken von 5 bis 30 bar durchgeführt, vorzugsweise bei 8 bis 20 bar, wobei der Druck im allgemeinen durch den Dampfdruck des Vinylchlorids bei der gewünschten Polymerisationstemperatur vorgegeben wird.

Grundsätzlich ist es auch möglich, die wäßrige Emulsion des Polyacrylats in eine PVC-Schmelze einzuarbeiten. Dies kann auf üblichen Mischaggregaten, z. B. Extrudern, Knetern oder Walzwerken geschehen, wobei Temperaturen von 160 bis 200°C, insbesondere 170 bis 195°C angewandt werden. Bevorzugt erfolgt die Zugabe zu PVC-Pulver beim Plastifizieren auf dem Extruder vor der Kalanderverarbeitung.

Die in den Beispielen genannten Prozente beziehen sich auf das Gewicht.

Im folgenden ist zunächst die Herstellung der Polyacrylat-Emulsionen beschrieben.

Emulsion A1 (Vergleich)

Beispiel 1 von DE-A 27 17 046 wurde nachgearbeitet, wobei als Regler 0,5% tert.-Dodecylmercaptan eingesetzt wurden. Der Viskositätsindex (gemessen bei 250 in 0,5%iger Cyclohexan-Lösung) betrug 40,7 l/kg, was in guter Übereinstimmung mit dem in DE-A 27 17 046 angegebenen Wert von 38 l/kg ist. Der K-Wert (nach DIN 51 562) wurde zu 41 ermittelt.

Emulsion A2

In einer N₂-gespülten und mit Heizung/Kühlung ausgestatteten 2-l-Rührapparatur wurden 300 g destilliertes Wasser und 2,4 g einer 33,3%igen wäßrigen Polystyrol dispersion mit einer Teilchengröße von 30 nm vorgelegt und unter Rühren auf 90°C aufgeheizt. Nach Erreichen dieser Temperatur wurden 25 g einer Mischung, bestehend aus 400 g n-Butylacrylat, 2 g tert.-Dodecylmercaptan (0,5%), 100 g destilliertes Wasser, 0,8 g Natriumpyrophosphat und 2 g des Natriumsalzes einer dodecylierten Diphenylethersulfonsäure, zugegeben. Der restliche Hauptteil der Mischung wurde innerhalb von 3 h zudosiert. Parallel dazu wurde innerhalb von 3,5 h eine Lösung von 0,8 g Natriumperoxodisulfat in 100 g Wasser zudosiert, nach Zugabe noch 30 min auf 90°C gehalten und anschließend abgekühlt. Die erhaltene Dispersion wies einen Feststoffanteil von 43,8% und einen pH-Wert von 5,3 auf. Der K-Wert betrug 34,2, die Viskositätszahl 32,3 ml/g, beides 0,5%ig in Cyclohexanon gemessen.

Emulsion B1

Es wurde wie bei der Herstellung der Emulsion A2 verfahren, mit der Änderung, daß anstatt 2 g tert.-Dodecylmercaptan 10 g tert.-Dodecylmercaptan (2,5%) eingesetzt wurden.

Die erhaltene Dispersion wies einen Feststoffanteil von 43,7% und einen pH-Wert von 5,1 auf. Der K-Wert betrug 16,0, die Viskositätszahl 8,3 ml/g, beides 0,5%ig in Cyclohexanon gemessen.

Emulsion B2

Es wurde genauso verfahren wie bei Emulsion B1, mit der Änderung, daß in der Zulaufmischung anstelle von 400 g n-Butylacrylat eine Mischung aus 200 g n-Butylacrylat und 190 g Methylacrylat eingesetzt wurde.

Die erhaltene Dispersion wies einen Feststoffanteil von 43,2% und einen pH-Wert von 5,3 auf. Der K-Wert betrug 15,6, die Viskositätszahl 7,9 ml/g, beides 0,5%ig in Cyclohexanon gemessen.

Emulsion B3

Es wurde genauso verfahren wie bei Emulsion B1, mit der Änderung, daß in der Zulaufmischung anstelle von 400 g n-Butylacrylat eine Mischung aus 380 g n-Butylacrylat und 20 g 2-Hydroxyethylacrylat eingesetzt wurde.

Die erhaltene Dispersion wies einen Feststoffanteil von 43,7% und einen pH-Wert von 5,7 auf. Der K-Wert betrug 15,1, die Viskositätszahl 7,5 ml/g, beides 0,5%ig in Cyclohexanon gemessen.

Vergleichsbeispiel

Analog der Vorgehensweise in Beispiel 1 (Teil b) der DE-OS 27 17 046 wurden in einem 3 l Stahlautoklaven, unter Rühren bei 200 upm, 870 g entmineralisiertes Wasser, 37 g einer 4%igen Lösung eines Polyvinylalkohols mit Hydrolysegrad 72 mol-%, 0,2 g Laurylalkohol, 0,27 g Lauroylperoxid, 39,4 g der Emulsion A1 und 0,17 g Diethylperoxydicarbonat vorgelegt. Der Autoklav wurde verschlossen und bei 500 upm 10 min gerührt. Nach partiellem Evakuieren und anschließender Stickstoffspülung wurden 667 g Vinylchlorid zugegeben und auf 66°C aufgeheizt. Bei dieser Temperatur wurde 8 h polymerisiert und dann entgast, das gebildete PVC abgetrennt und getrocknet.

DE 197 35 477 A 1

Vergleichsbeispiel 2

In einem 3 l-Stahlautoklaven wurden 1260 g entmineralisiertes Wasser, 1,4 g Hydroxypropylmethylcellulose, 1,05 g Natriumtripolyphosphat, 8 g von Emulsion A2, 0,32 g Lauroylperoxid und 0,22 g tert.-Butylperneodecanoat vorgelegt und der Autoklav geschlossen. Dann wurde bis zu einem Druck von 10 bar Stickstoff aufgepreßt, wieder auf Normaldruck entspannt und dann bis zu einem Druck von weniger als 100 mbar evakuiert. Dann wurden unter Rühren bei 250 rpm 700 g Vinylchlorid zugegeben und bei 750 rpm auf 64°C aufgeheizt. Bei dieser Temperatur wurde solange polymerisiert, bis der Druck um 2 bar unter den Polymerisationsdruck abgefallen war (ca. 3,5 bis 4 h). Danach wurde entspannt und im Vakuum das restliche Vinylchlorid entfernt. Das erhaltene Polyvinylchlorid wurde abfiltriert, mit entmineralisiertem Wasser gewaschen und bei 50°C getrocknet.

Beispiel 1

Es wurde gearbeitet wie in Vergleichsbeispiel 2, wobei jedoch 8,0 g der Emulsion B1 zugesetzt wurden.

Beispiel 2

Es wurde gearbeitet wie in Beispiel 1, wobei aber 8,1 g der Emulsion B2 zugesetzt wurden.

Beispiel 3

Es wurde gearbeitet wie in Beispiel 1, wobei aber 4,0 g der Emulsion B3 zugesetzt wurden.

Beispiel 4 bis 6

Jeweils 50 g PVC vom K-Wert 61 (VINOFLEX S 6115 der BASF AG) wurden mit den in der Tabelle angegebenen Mengen Emulsion B1-B3 und 0,5 g Zinnstabilisator in einer Emailleschale vorgemischt. Die Mischung wurde dann auf ein Labormischwalzwerk aufgegeben und unter den unten angegebenen Bedingungen homogenisiert.

Beurteilung des Klebeverhaltens (Klebetest)

50 g des zu prüfenden polyacrylatmodifizierten PVC-Pulvers werden in einer Emailleschale mittels eines Spatels mit 0,5 g Zinnstabilisator (Irgastab 17 MOK, Ciba Spezialitäten) vorgemischt.

Ein übliches Labormischwalzwerk (Fa. Berstorff) wird auf 190°C aufgeheizt und die Walzen mit Reinigungsgranulat (Pb-stabilisiertes PVC-Granulat) und etwas Vim-Haushaltsreiniger vorgereinigt. Nach Entnahme des Reinigungsfalls werden die Stahlwalzen fest mit einem Handtuch abgerieben. Nach Aufgabe der zu plastifizierenden Mischung auf den Walzenspalt (Zeitpunkt Null), der bis zur Fellbildung sehr eng eingestellt wird (0,5 mm; beide Walzen 15 rpm), wird das gebildete Fell laufend abgelöst, gewendet und wieder in den Spalt gegeben. Dies wird solange fortgeführt, bis ein sehr starkes Haften (Kleben) eintritt. Wird kein Kleben beobachtet, so wird der Versuch nach 30 min abgebrochen.

Beurteilung der Transparenz

a) Walzfellherstellung

Es wird zunächst ein Walzfell hergestellt. Hierzu wird in gleicher Weise wie bei der Beurteilung des Klebeverhaltens vorgegangen, jedoch mit folgenden Änderungen: Walzentemperatur 170°C; eine Walze 13 rpm, die andere Walze 15 rpm; Spalt 0,6 mm; Gesamtdauer 8 min.

b) Preßplattenherstellung

Für die Herstellung der 3 mm dicken Preßplatten werden aus dem Walzfell 30 × 60 mm große Stücke ausgestanzt und in einen entsprechenden Preßrahmen gelegt. Wegen des zu erwartenden Überlaufs werden ca. 10% mehr eingelegt als dem Gewicht der fertigen Preßplatte entspricht. Die Pressung erfolgt auf einer Laborpresse mit elektrischer Beheizung, Digitalthermometer und Druckanzeige (Fa. Werner & Pfleiderer) zwischen verchromten Preßblechen (20 × 20 cm). Preßbedingungen: 8 min Vorheizen bei 180°C und 5 bar; 5 min Pressen bei 180°C und 200 bar; 10 min Abkühlen auf 25°C bei 200 bar.

c) Transparenzmessung

Die Messung von Durchlicht und Streulicht erfolgt an einem System-Photometer PMQ 3 der Firma Zeiss, das mit einem Kugelsatz KA ausgestattet ist (mit Öffnungsklappe für Streulichtmessung).

Tabelle

	bei der Polymerisation modifiziert mit Emulsion Nr. ..	bei der Walzfelherstellung modifiziert mit Emulsion Nr.	% Polyacrylat bezogen auf PVC	Klebebeginn nach	Transparenz Durchlicht Streulicht [%]
Vergleichsbeispiel 1	A1		1,8	26 min Walzverhalten sehr gut	80,3 14,0
Vergleichsbeispiel 2	A2		0,5	24 min ab 12 min starke Haftung	81,6 10,8
Beispiel 1	B1		0,5	24 min Walzverhalten sehr gut	85,8 12,1
Beispiel 2	B2		0,5	29 min Walzverhalten gut	87,9 10,8
Beispiel 3	B3		0,25	29 min leichte Haftung ab 8 min, Walzverhalten gut	85,4 12,6

5
10
15
20
25
30
35
40
45
50
55
60
65

5
10
15
20
25
30
35
40
45
50
55
60
65

bei der Polymerisation modifiziert mit Emulsion Nr. ...	bei der Walz- fellherstellung modifiziert mit Emulsion Nr.	% Polyacrylat bezogen auf PVC	Klebebeginn nach	Transparenz Durchlicht Streulicht [%]
Beispiel 4	B1	0,5	28 min Anfangshaftung gutes Walzver- halten	90,4 5,8
Beispiel 5	B2	0,95	27 min sehr gutes Walzverhalten	86,7 9,0
Beispiel 6	B3	0,25	16 min Walzverhalten gut	87,9 7,4

DE 197 35 477 A 1

Patentansprüche

1. Polyvinylchlorid-Formmasse, enthaltend Polyvinylchlorid und 0,1 bis 2 Gew.-% eines in wäßriger Emulsion polymerisierten Polyacrylats, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Polyacrylat ein Homo- oder Copolymeres ist aus einem oder mehreren C₁-C₄-Acrylestern und 0 bis 25 Gew.-% eines C₁-C₄-Hydroxyalkyl(meth)acrylats mit einem K-Wert (nach DIN 51 562) zwischen 12 und 25. 5
2. Verfahren zur Herstellung der PVC-Formmasse nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß Vinylchlorid in wäßriger Suspension in Gegenwart einer wäßrigen Emulsion des Polyacrylats polymerisiert wird.
3. Verfahren zur Herstellung der PVC-Formmasse nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß eine wäßrige Emulsion des Polyacrylats in eine PVC-Schmelze eingearbeitet wird. 10
4. Verwendung der PVC-Formmasse nach Anspruch 1 zur Herstellung von hochtransparenten Kalanderfolien.

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

German/Translation

Federal Republic of Germany
German Patent and Trademark Office

Preliminary Published Application: DE 197 35 477 A1

Int. Classification: C 08 L 27/06

File No.: 197 35 477.7

Date of Application: 16 Aug. 1997

Date of Publication: 18 Feb. 1999

Applicant: BASF AG, Ludwigshafen

Inventors:

Hans-Helmut Görtz et al.

Title:

^{Ch}
POLYVINYLFLUORIDE MOLDING COMPOUNDS

Summary:

The invention concerns a PVC molding compound which contains as a calendaring aid 0.1-2 wt.% of a homo-or copolymer polymerized in aqueous emulsion from one or several C₁-C₄ acrylic esters and 0-25 wt.% of a C₁-C₄ hydroxyalkyl (meth)acrylate with K value between 12 and 25.

Description

The invention concerns a polyvinylchloride (PVC) molding compound which may contain small quantities of a low-molecular polyacrylate and may be fabricated into highly transparent calendared foils.

Foils from hard PVC are produced according to the calendaring process. In this process PVC powder is first plasticized in an extruder and the hot mass is then fabricated over several heated rolls to form a foil. The thickness of the foils, depending on application purpose, may vary within broad limits between 0.05 and 2 mm. In order to obtain transparent foils with few flow lines and with low sticking on the rolls a calendaring aid is added to the PVC, usually on a polyacrylate base. The latter is either mixed with the PVC powder or is added to the aqueous suspension during the production of the PVC by suspension poly-

merization of vinyl chloride.

According to DE-B 25 31 197 the suspension polymerization of vinyl chloride is conducted in the presence of 0.1-20 wt.% of a mixed polymerizate of a (meth)acrylic acid ester and an olefinically unsaturated alcohol. The mixed polymerizate is preferably produced by solution or bulk polymerization. In practice the preferred mixed polymerizate of butyl acrylate and butanol for better manipulation must be used as a methanol solution. This has the result that the methanol used as the solvent must be removed from the suspension medium again. According to DE-B 25 31 198 PVC powder is mixed with a methanol solution of butyl acrylate/butenol mixed polymerizate on a roll at which time the methanol evaporates into the atmosphere.

In DE-A 27 17 046 a process is described for the production of PVC which does not tend to stick during fabrication on calendar rolls. The suspension polymerization of vinyl chloride is conducted in the presence of an aqueous emulsion of a polyacrylate with a viscosity index of 20-60 l/kg in quantities of at least 1 wt.% (as solid). The production of the polyacrylate is accomplished by polymerization of an acrylic ester, preferably butyl acrylate, in the presence of relatively small quantities of a chain transfer agent. In the examples 0.2-0.5 wt.% of 1-dodecanethiol is used. In the process according DE-A 27 17 046 although it is possible to omit the use of methanol it has been found that the PVC calendared foils which are obtained by this process are slightly cloudy, i.e. are not adequately transported.

The invention has the objective of devising a PVC molding compound which may be fabricated into highly transparent calendared foils as free of flow lines as possible and which during fabrication displays a very slight tendency to stick to their rolls.

This problem is solved by the invention by using an extremely low molecular polyacrylate as the calendaring aid.

The subject of the invention is accordingly a PVC molding compound which contains 0.1-2 wt.% of a homo- or copolymer polymerized in aqueous emulsion from one or more C_1 - C_4 acrylic esters and 0-25 wt.% of a C_1 - C_4 hydroalkyl (meth)acrylate with a K value of 12-25 (according to DIN 51 562).

Polyacrylates according to the invention are synthesized by polymerization of monomers in aqueous emulsion under the usual conditions, i.e. in the presence of emulsifiers and water-soluble radical formers. Suitable emulsifiers include, for example, alkali salts of C_{10} - C_{18} fatty acids, C_{20} - C_{18} alkylsulfonic acid sulfuric acid semiesters with C_{19} - C_{18} fatty alcohols, sulfonsuccinic acid esters, dodecylated diphenyl ether sulfonic acid.

Suitable radical formers are, for example, sodium, potassium and ammonium peroxodisulfate as well as the usual redox initiator systems, e.g., consisting of tert.-butyl hydroperoxide and ascorbic acid or the sodium salt of hydroxymethane sulfinic acid as well as sodium persulfate and sodium dithionite or sodium sulfite. The emulsion polymerization is conducted under the usual conditions at 50-100°C at a monomer concentration of 30-70 wt.%. Preferred acrylic ester is butyl acrylate, preferred

comonomers are methyl and ethyl acrylates, as well as 2-hydroxyethyl acrylate, 2-hydroxypropyl acrylate and 2-hydroxyethyl methacrylate.

It is essential that the emulsion polymerization be conducted in the presence of a chain transfer agent. Suitable chain transfer agents are mercapto compounds especially alkanethiols such as tert.-dodecylmercaptan (=1-dodecanethiol).

They are used in quantities of preferably 1-5 wt.% relative to the monomer. This leads to very low molecular polyacrylates with K values (measured in a concentration of 0.5 wt.% in cyclohexanone with a micro-Ubbelohde viscometer according to DIN 51 562) between 12 and 25, preferably between 15 and 22.

According to the invention the PVC molding compounds contain 0.1 to 2, preferably 0.2 to less than 1.0 and especially 0.25 to 0.9 wt.% of the polyacrylate.

In a preferred variant for the synthesis of the molding compounds vinyl chloride is polymerized in aqueous suspension in the presence of 30-70 wt.% of aqueous emulsion of the polyacrylate. At this time the usual conditions for suspension polymerization are employed.

As the monomer either vinyl chloride alone may be used or mixtures of vinyl chloride and other monomers (comonomers) with at least 60 wt.% of vinyl chloride relative to the total weight of the monomers. As comonomers of vinyl chloride in particular vinyl esters, e.g. vinyl acetate, vinyl propionate etc., vinyl ethers such as vinyl methyl ether, vinyl ethyl ether, vinyl isobutyl ether, etc., vinylidene chloride, C₁-C₈ alkyl esters of

acrylic acid such as butyl acrylate and 2-ethylhexyl acrylate, dialkyl maleates such as dibutyl maleate, olefins such as ethene, propene, isobutene and longer-chained C₆-C₁₅ olefins, dienes such as butadiene and vinyl aromatic compounds such as styrene come into consideration.

During the suspension polymerization the usual protective colloids are used, such as partly saponified polyvinylalcohols or cellulose ethers, e.g. methyl, methylhydroxyethyl and methylhydroxypropyl cellulose, polyvinyl alcohols and cellulose ethers may also be used in combination.

As monomer-soluble initiators the usual peroxide, peresters, percarbonates and azo compounds used for suspension polymerization come into consideration such as dilauryl peroxide, dibenzoyl peroxide, tert-butyl perneodecanoate, tert.-butyl perpivalate, tert.-butyl-2-ethylhexanoate, trimethylpentyl perneodecanoate, diisopropyl peroxydicarbonate, di-n-butyl peroxydicarbonate, di-2-ethylhexyl peroxydicarbonate, dicyclohexyl peroxydicarbonate along or in mixtures with one another -- [line of text missing]-- may be adjusted with sodium phosphate, sodium polyphosphate or sodium hydrogen carbonate.

The polymerization temperature depends on the desired molecular weight or the K value of the product and lies between 20 and 100°C, preferably between 35 and 80°C for most products between 45 and 70°C. The polymerization is generally terminated at a conversion of 60-95%, preferably 70-90% by adding conventional stoppers. For the application as calendared foils

the PVC K values (according to DIN 53 276) should be from 55 to 70, especially 57 to 65.

The polymerization is conducted at pressure of 5-30 bar, preferably 8-20 bar, the pressure generally being assigned by the vapor pressure of the vinyl chloride at the desired polymerization temperature.

It is also possible in principle to incorporate the aqueous emulsion of the polyacrylate into a PVC melt. This can be done on the usual mixing machines such as extruders, kneaders, or roller mills, where temperatures of 160-200°C, especially 170-195°C are used. The addition to the PVC powder preferably takes place during plasticization on the extruder before calendaring.

The percentage statements in the examples pertain to weight.

In the following first the production of polyacrylate emulsions is described.

Emulsion A1 (Reference)

Example 1 of DE-A 27 17 046 was modified by using as the regulator 0.5% of tert-dodecyl mercaptan. The viscosity index (measured at 250°C in 0.5% cyclohexane solution) was 40.7 l/g which is in good agreement with the value of 38 l/kg reported in DE-A 27 17 046. The K value (according to DIN 51 562) was determined to be 41.

Emulsion A2

In an N₂-flushed 2-liter stirring apparatus equipped with heater/cooler 300 g of distilled water and 2.4 g of a 33.3% aqueous polystyrene dispersion with a particle size of 30 nm is

charged and heated while stirred to 90°C. After this temperature is reached 25 g of a mixture consisting of 400 g of n-butylacrylate, 2 g of tert.-dodecyl mercaptan (0.5%, 100 g of distilled water, 0.8 g of sodium pyrophosphate and 2 g of the sodium salt of dodecylated diphenyl ether sulfonic acid are added. The remaining main part of the mixture is metered in within 3 hours. In parallel with this within 3.5 hours a solution of 0.8 g of sodium peroxodisulfate in 100 g of water is metered in and after the end of the addition held for another 30 minutes at 90°C and then cooled. The dispersion obtained had a solids content of 43.8% and a pH of 5.3. The K value was 34.2, the viscosity index 32.3 ml/g, both measured in 0.5% cyclohexanone.

Emulsion B1

The process for the production of emulsion A2 was used with the change that instead of 2 g of tert.-dodecyl mercaptan, 10 g of tert.-dodecyl mercaptan (2.5%) were used.

The dispersion obtained had a solids content of 43.7% and pH of 5.1. The K value was 16.0, the viscosity index 8.3 ml/g, both measured in 0.5% cyclohexane.

Emulsion B2

Exactly the same process as for emulsion B1 was used with the change that in the inflow mixture instead of 400 g of n-butylacrylate a mixture of 200 of n-butyl acrylate and 190 g of methyl acrylate were used.

The dispersion obtained had a solids content of 43.2% and a PH of 5.3. The K value was 15.6, the viscosity index 7.9 ml/g,

both measured in 0.5% cyclohexanone.

Emulsion B3

Exactly the same process as for emulsion B1 was used with the change that in the inflow mixture instead of 400 g of n-butyl acrylate a mixture of 380 of n-butyl acrylate and 20 g of 2-hydroxyethylacrylate were used.

The dispersion obtained had a solids content of 43.7% and a PH of 5.7. The K value was 15.1, the viscosity index 7.5 ml/g, both measured in 0.5% cyclohexanone.

Reference Example

Conforming to the process in Exmample 1 (part b) of DE-OS 27 17 046 a 3 liter steel autoclave while stirring at 200 rpm is charged with 870 g of demineralized water, 37 g of a 4% solution of a polyvinyl alcohol with a hydrolysis degree of 72 mol%, 0.2 of lauryl alcohol, 0.27 g of lauryl peroxide, 39.4 g of emulsion A1 and 0.17 g of diethylperoxydicarbonate. The autoclave was closed and stirred for 10 minutes at 500 rpm. After partial evacuation and subsequent flushing with nitrogen 667 g of vinyl-chloride were added and heated to 66°C. At this temperature polymerization was completed in 8 hours followed by degassing, the formed PVC was removed and dried.

Reference Example 2

1260 g of demineralized water, 1.4 g of hydroxypropyl methyl cellulose, 1.05 g of sodium tripolyphosphate, 8 g of emulsion A2, 0.32 g of lauroyl peroxide and 0.22 g of tert-butyl perneodecanoate were charged in a 3 liter steel autoclave and the autoclave was closed. Then nitrogen was forced in up to a pressure of 10

bar, the reactor depressurized to normal pressure and then evacuated down to a pressure of less than 100 mbar. Then while stirring at 250 rpm 700 g of vinyl chloride were added and the reactor heated to 64°C at 750 rpm. At this temperature polymerization was continued until the pressure had dropped 2 bar below the polymerization pressure (ca. 3.5-4 h). Then it was depressurized and the remaining vinyl chloride removed in the vacuum. The polyvinyl chloride was filtered off, washed with demineralized water and dried at 50°C.

Example 1

The same process as in reference Example 2 was followed except 8.0 g of emulsion B1 were added.

Example 2

The same process as in Example 1 but 8.1 g of emulsion B2 were added.

Example 3

The same process as in Example 1 but 4.0 g of emulsion B3 were added.

Examples 4-6

In each case 50 g of PVC with a K value of 61 (VINOFLUX S 6115 by BASF AG) were premixed with the quantities of emulsions B1-B3 stated in the table and 0.5 g of tin stabilizer in an enamel dish. The mixture was then charged in a laboratory mixing roller mill and homogenized under the conditions stated below.

Evaluation of the Adhesive Behavior (sticking test)

50 g of the polyacrylate-modified PVC powder to be tested

are premixed in an enamel dish using a spatula with 0.5 g of tin stabilizer (Irgastab 17 MOK, Ciba Specialities).

A conventional laboratory mixing roller (Berstorff Co.) was heated to 190°C and the rolls precleaned with cleaning granulate (PB stabilized PVC granulate) and a little VIM household cleaner.

After removal of the cleaning skin the steel rolls were firmly rubbed with a towel. After the mixture to be plasticized was fed into the roller gap (time 0) which was set very narrow until the formation of a skin (0.5 mm, both rolls 15 rpm). The formed skin was continuously removed, turned, and fed back into the gap. This was continued until very strong adhesion (sticking) occurred. If no sticking is observed then the test is terminated after 30 minutes.

Evaluation of the transparency

a) Roller skin production

At first a roller skin was prepared. For this purpose the same process was used as for evaluation of the sticking behavior but with the following changes: roll temperature 170°C, one roll 13 rpm, other roll 15 rpm, gap 0.6 mm, total duration 8 min.

b) Production of pressed plates

For the production of the 3 mm thick pressed plates, pieces 30 x 60 mm in size were stamped out of the roller skin and placed in a corresponding pressing frame. Because of the anticipated overflow ca. 10% more was introduced than corresponded to the weight of the finished pressing plate. The pressing was performed on a laboratory press with electrical heating, digital

thermometer and pressure indicator (Werner and Pfleiderer Co.) between chrome plated pressing sheets (20x20cm). Pressing conditions: 8 min preheating at 180°C and 5 bar, 5 min. pressing at 180°C and 200 bar, 10 min cooling to 25°C at 200 bar.

c) Transparency measurement

The measurement of transmitted light and diffused light was performed on a photometer PMQ 3 system by the Zeiss Co. which was equipped with a KA ball attachment (with opening valve for measuring scattered light).

TABLE

	Modified during polymerization with emulsion No.	Modified during rolling skin production with emulsion No.	% polyacrylate relative to PVC	Beginning of sticking according to	Transparency	
					Transmitted [%]	Diffused [%]
Reference Example 1	A1		1.8	26 min rolling behavior very good	80.3	14.0
Reference Example 2	A2		0.5	24 min very strong adhesion after 12 min	81.6	10.8
Example 1	B1		0.5	24 min rolling behavior very good	85.8	12.1
Example 2	B2		0.5	29 min rolling behavior good	87.9	10.8
Example 3	B3		0.25	29 min slight sticking after 8 min, rolling behavior good	85.4	12.6
Example 4		B1	0.5	28 min initial sticking good rolling behavior	90.4	5.8
Example 5		B2	0.95	27 min very good rolling behavior	86.7	9.0
Example 6		B3	0.25	16 min rolling behavior good	87.9	7.4

Claims

1. Polyvinylchloride molding compound containing polyvinylchloride and 0.1-2 wt.% of a polyacrylate polymerized in aqueous emulsion, characterized by the fact that the polyacrylate is a homo- or copolymer of one or more C₁-C₄ acrylic esters and 0.25 wt.% of a C₁-C₄ hydroxalkyl (meth)acrylate with a K value (according DIN 51562) between 12 and 25.
2. Process for production of PVC molding compound as in claim 1 characterized by the fact that vinyl chloride in aqueous suspension is polymerized in the presence of an aqueous emulsion of the polyacrylate.
3. Process for production of a PVC molding compound as in claim 1 characterized by the fact that an aqueous emulsion of the polyacrylate is incorporated into a PC melt.
4. Use of the PVC molding compound as in claim 1 for production of highly transparent calendared foils.

Translation No.: IIT-200
Date Translated: 4/26/99

cc: G. Dougherty
D. McDonald
J. Rosedale
SH Library